

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-139374

(43)Date of publication of application : 27.05.1997

(51)Int.Cl.

H01L 21/306

(21)Application number : 07-296776

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 15.11.1995

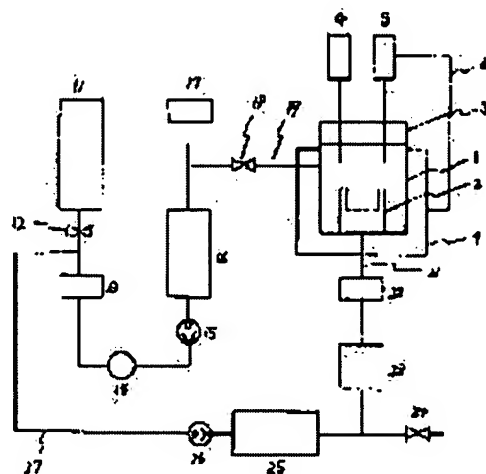
(72)Inventor : MITSUYA MUNEHISA  
RATOBITSUCHI MAAKU  
WADA YASUO

## (54) SURFACE TREATING METHOD AND APPARATUS AND ELEMENT OBTAINED FROM THEM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To avoid deforming a microstructure in a drying step by dissolving a liq. deposited to the surface of a washed element in a liq. or supercritical fluid of specified compd. in a pressure vessel and lowering the pressure in this vessel held above a critical temp. below a critical pressure to gasify and remove this fluid.

**SOLUTION:** Component elements of a high density integrated circuit to which specified treatment or washing is applied are housed in a housing 2 of a pressure vessel 1 and contacted with a liq. or supercritical fluid entered into the vessel 1 through a pump 14, valve 18 and entrance line 19 from a tank 11 to dissolve the liq. deposited to the surface of the element in the liq. or supercritical fluid of specified compd. While the temp. in the vessel 1 is held above the critical temp. of the specified compd. by a temp. adjuster 7, the pressure is reduced below the critical pressure to gasify and remove the supercritical fluid whereby the elements of a microstructure can be taken out without deformation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-139374

(43) 公開日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 L 21/306

識別記号

片内整理番号

P I

H 0 1 L 21/306

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-296776

(22) 出願日 平成7年(1995)11月15日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 三矢 宗久

埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会

社日立製作所基礎研究所内

(72) 発明者 ラトビッチ・マーク

埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会

社日立製作所基礎研究所内

(72) 発明者 和田 敬雄

埼玉県比企郡鳩山町赤沼2520番地 株式会

社日立製作所基礎研究所内

(74) 代理人 弁理士 藤田 利幸

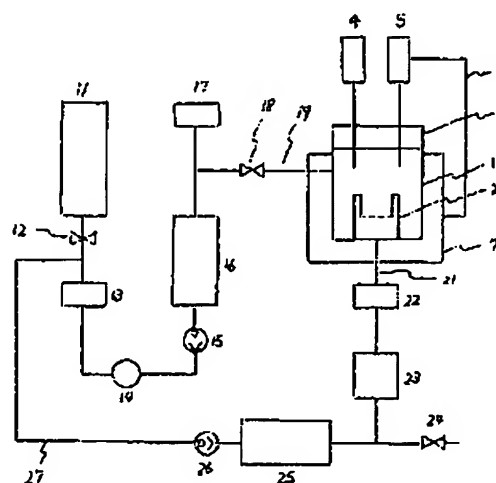
(54) 【発明の名称】 表面処理方法および装置ならびにこれにより得られた素子

(57) 【要約】

【課題】 微細加工とエッチングにより液体中で形成された、その全体あるいは一部が支持基板表面から分離せられた微小構造体あるいはアスペクト比の大きい微小構造体を変形や破壊を生じることなく乾燥させること。ウォーターマークの生成を防止すること。

【解決手段】 微小構造体に付着した液体を耐圧容器内の所定の液体あるいは超臨界流体に溶解させることにより除去し、次いで容器圧力を臨界圧力以下に減ずることにより超臨界流体をガス化して除き、乾燥した微小構造体を大気中に取り出す。温度制御可能な耐圧容器はその排出ラインに濃度検出器を有する。

図 2



(2)

特開平9-139374

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】被処理対象に対する所定の処理過程を経て形成される素子の表面処理方法において、該所定の処理あるいは洗浄処理が施こされた素子を、該所定の処理や洗浄に用いた液体が付着した状態で耐圧容器内において液体あるいは超臨界流体状態の所定化合物と接触させて素子表面に付着した液体を所定化合物の液体あるいは超臨界流体に溶解せしめ、次いで耐圧容器内の温度を所定化合物の臨界温度以上に保った状態で圧力を臨界圧力以下に低下せしめて該超臨界流体をガス化して取り除くことを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】前記所定の処理や洗浄により素子の周囲に付着した液体を、水あるいは室温での蒸気圧が水よりも低い他の液体に置換した後に、耐圧容器内において液体あるいは超臨界流体状態の所定化合物と接触させる請求項1記載の表面処理方法。

【請求項3】被処理対象に対する所定の処理過程を経て素子を形成すること、該所定の処理あるいは洗浄処理が施こされた該素子をそのために用いた液体が付着した状態で耐圧容器内に搬入すること、該耐圧容器内に液体あるいは超臨界流体状態の所定化合物を導入して素子表面に付着した液体を所定化合物の液体あるいは超臨界流体に溶解せしめること、該耐圧容器内の液体あるいは超臨界流体状態の所定化合物を連続的または間歇的に更新すること、該更新の際耐圧容器から出てくる液体あるいは超臨界流体状態の所定化合物中の除去すべき液体化合物の濃度を検出すること、該濃度が所定値以下になった後耐圧容器内の温度を所定化合物の臨界温度以上に保った状態で圧力を臨界圧力以下に低下せしめて該超臨界流体をガス化して取り除くこととよりなることを特徴とする表面処理方法。

【請求項4】耐圧容器内への素子の搬入の際、前記所定の処理や洗浄により素子の周囲に付着した液体を、水あるいは室温での蒸気圧が水よりも低い他の液体に置換する請求項3記載の表面処理方法。

【請求項5】被処理対象の素子が固体基板への微細加工により形成される微小構造体であるとともに、該微小構造体の一部が固体基板の溶液中でのエッチングにより該基板から分離している請求項1ないし4のいずれかに記載の表面処理方法。

【請求項6】被処理対象に対する所定の処理過程を経て素子を形成する手段、液体あるいは超臨界流体状態の所定化合物を保持する耐圧容器、該耐圧容器内に該所定の処理あるいは洗浄処理が施こされた素子を搬入する手段、液体あるいは超臨界流体状態の所定化合物中の除去すべき液体化合物の濃度を検出する手段、耐圧容器内の温度を所定化合物の臨界温度以上に保った状態で圧力を臨界圧力以下に低下せしめて該超臨界流体をガス化して取り除く手段を備えることを特徴とする表面処理装置。

【請求項7】固体基板上への感光性材料の塗布、露光、

現像、エッチング、洗浄などの過程を経て構成された微小構造体であって、該微小構造体は基板表面に対する凸部分または連続する二つ以上の凹部分の基板に結合している部位の幅、あるいは隣りあった二つの凸部分間または凹部分間の距離の中の小さいほうのミクロンメートル単位での数値の二乗に対する凸部分または凹部分の基板表面からのミクロンメートル単位での最大高さの比率が25以上であるとともに、該微小構造体は構成時に表面に付着した液体を、所定化合物の液体あるいは超臨界流体に溶解せしめ温度を所定化合物の臨界温度以上に保った状態で圧力を臨界圧力以下に低下せしめて該超臨界流体をガス化して除去されたことを特徴とする素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は被加工物である固体基板上への感光性材料の塗布、露光、現像、エッチング、洗浄などの過程を経る素子の表面処理法、処理装置およびこれによって得られる素子に関し、例えば、加工形成物の一部あるいはすべての領域が液体中でのエッチングにより被加工物である固体基板から分離せられた微小構造体、あるいは被加工物である固体基板との接触部分の面積に比べて固体基板との非接触部分の面積が大きい微細加工パターンなどの形成に有用であるとともに、半導体素子の作製過程で問題となる、いわゆるウォータマークの防止にも有用である。

【0002】

【従来の技術】リソグラフィによる微小構造体の形成あるいは半導体素子の製造では、最終的な形成物が支持基板に接合しているか支持基板から完全に分離せられたものであるかにかかわらず、一般に被加工物である固体基板上への感光性材料の塗布、露光、現像、エッチング、洗浄などの過程を経て、最後に微小構造体周囲に付着した液体を乾燥、除去することにより完成する。場合によっては純水で洗浄した後に、これよりも蒸発速度の大きい他の液体に置換した後に大気中で乾燥させる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】目的とするパターン形成物の全体あるいはその一部が支持基板表面から分離せられたものである場合、加工寸法が小さく形状が複雑になるに従い、従来の純水やこれを置換した有機溶媒などの液体の乾燥過程で深刻な障害が現われる。それは、液体が微細パターンの周囲に付着している段階では設計通りのパターン形成物が得られているにもかかわらず、乾燥後には著しい変形や破壊が生じることである。また、微細パターンの底部がすべて基板表面と結合している場合であっても、アスペクト比とよばれる微細パターンの高さとの幅の比率が大きい場合にも同様の障害が現われる。

【0004】乾燥過程を光学顕微鏡によって詳細に観察した結果、この変形や破壊は微小構造体を濡らしている

(3)

特開平 9-139374

3

4

周囲の液体が乾燥して液滴の径が小さくなる際に、この液滴の表面張力により微小構造物に大きい応力が加わったためであることが明らかとなった。この作用は表面張力が大きい水の場合に最も顕著であるが、これを置換した有機溶媒などの水に比較して表面張力が小さい液体の場合でも同様の現象が発生する。

【0005】かかる課題を克服する一つ的手段として凍結乾燥が考えられるが、液体は一般に凍結時にその体積が変化する。そのために、凍結時に試料に応力が加わるために本質的な解決にはならない。

【0006】また、半導体の製造過程では、所定の処理の乾燥後のシリコンあるいはアルミニウムの表面に、いわゆるウォーターマークが出来、製品の歩留まり低下の原因の一つとなっている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは液体中でのエッチングや洗浄で形成した微小構造物の乾燥過程での変形や破壊の防止、またウォーターマークの発生を防止を目的として鋭意検討し、本発明を得るに至った。

【0008】本発明者らが注目したのは超臨界流体である。超臨界流体とは、臨界温度および臨界圧力とよばれるそれぞれの物質に固有の値以上の温度と圧力のもとで各物質がとる相の一つであり、この状態では、他の液体や固体に対する溶解力は該物質の液体状態とはほぼ同等であるにもかかわらず、その粘度が著しく小さく拡散係数が極めて大きいという特異な性質を有している。超臨界流体は周囲の圧力を臨界圧力以下に減ずることにより速やかにガス化する。

【0009】溶解力が大きく粘度が小さいという特異な性質を有する超臨界流体を半導体の微細加工工程での感光性材料の除去に利用することが特開昭63-179530、特開平1-220828、特開平2-209729、特開平3-127832などに述べられている。特に臨界温度が低く取り扱いが容易な二酸化炭素では、地球環境への影響が小さいという利点のあることが特開平5-47732に述べられている。

【0010】それぞれの超臨界流体の粘度は一般に対応する液体の100分の1程度以下であることが知られている。これに対して、各超臨界流体の信頼すべき表面張力の測定値はない。しかしながら、粘度と表面張力の両者は、いずれも液体や流体を構成する原子や分子間の相互作用力に起因するものである。従って、粘度が小さい超臨界流体においては、その表面張力も極めて小さく、対応する液体の100分の1程度かそれ以下であると本発明者らは推定した。そのために、これがガス化する過程で試料に加えられる応力は極めて小さいことが予想される。以下の実施例で述べる実験事実はこの推定が正しいことを立証している。

【0011】本発明においては、微細加工工程のエッチング処理によりその全体や一部を支持基板表面から分離

せしめた微小構造物あるいはアスペクト比の大きい微細加工パターンを、エッチング液から直接に、あるいは洗浄用の液体を経由した後に、あるいは後に述べるように更に別の液体で置換した後に、表面にこれらの液体が付着した状態で耐圧容器内の超臨界流体に接触させてこれらの液体を超臨界流体に溶解させることにより除去する。次いで、容器温度を臨界温度以上に保ったまま容器内部の圧力を臨界圧力以下に減じて該超臨界流体をガス化して除き、微小構造物を大気中に取り出す。超臨界流体の表面張力は極めて小さいために、それが微小構造物表面から除去される際にその表面張力により微小構造物に与える応力は無視しうる程度である。そのために微小構造物に変形や破壊が生じることはない。半導体の製造では、処理中に付着した洗浄液等が効果的に除去される。以下、本発明を微細加工により微小構造物を形成する例を主体に説明する。

【0012】本発明の特徴は、構成された素子の表面あるいは周囲に液体が付着したままの状態で、これを超臨界流体と接触させることである。液体の蒸発により微小構造物がいったん乾燥してしまうと、その段階で該微小構造物に応力が加わり変形や破壊を生じる。そのために、超臨界流体を用いた液体の除去前の試料の乾燥を防止する必要がある。これが、洗浄の目的で超臨界流体を用いる一連の従来発明と本発明との最大の差異である。

【0013】かかる目的のためには微小構造物の周囲に付着した液体は、その蒸発速度が小さいことが必要であり、エチルアルコールやアセトンの如き蒸気圧の高い液体は不適である。従って、微細加工に用いた感光性有機化合物の残渣等の除去に上記有機溶媒などを用いた場合には、かかる操作に引き続いて、これら有機溶媒などを他の液体に置換するのが有効である。かかる置換に用いる液体は蒸発速度が小さいことと腐食性や毒性がないことが必須であり、好ましくは、洗浄に用いた液体との相溶性が高いことである。

【0014】本発明者らの検討により、水はこれらの条件を満たす最も好ましい化合物の一つであることが明らかとなった。従って、液体の選択にあたっては、水と同等かあるいはこれよりも蒸発速度が小さいこと、即ち室温での蒸気圧が水と同等かあるいは水より低いことが必要である。本発明に用いられる水以外の液体としては、高級アルコール、多価アルコール、炭素数8以上の直鎖炭化水素などが好ましい。

【0015】超臨界流体の溶解力に対応する液体とはほぼ同等ではあるが、一般に、液体のほうが溶解力は大きい。一方、生産工程の効率化のためには、微小構造物の乾燥に要する時間は短いことが要求される。そのため、液体が付着した微小構造物を最初に所定化合物の液体に接触させてこれを除き、しかる後に、耐圧容器内の温度を上昇させてこの液体を超臨界状態にした後に減圧しても良い。また溶解力のより大きい液体状態と、粘度が小

(4)

特開平9-139374

5

5

さく細かいすき間に入りやすいという超臨界流体の両方の特性を十分に活かすために、容器内部の温度を臨界温度の上下に周期的に変動させることも、好ましい方法である。しかしながら重要な点は、耐圧容器内の圧力を減じてガス化する時は、容器内の温度は必ず超臨界温度を超えていなくてはならないことである。

【0016】微細加工に用いた感光性有機化合物の残渣等の非揮発性物質の除去に超臨界流体を利用する場合には、洗浄が完了して以後、超臨界流体が液体に変化した状態で減圧しても全く構わない。しかしながら微小構造体の変形防止を目的とした水などの揮発性液体の除去の場合には、必ず超臨界状態になければならない。そのため、耐圧容器内の温度は厳密に制御される必要があり、本発明による耐圧容器は温度制御機構を有することが望ましい。

【0017】微小構造体を溶らした液体を所定化合物の液体や超臨界流体で置換、除去している際に、洗浄に用いた微小構造体の表面を溶らしている液体の除去が実質的に完了したことを知ることが有用である。必要以上の長時間にわたって所定化合物の液体や超臨界流体を流し続けることは生産効率の観点から好ましくない。また乾燥が不十分な状態で大気中に取り出すと、試料の非可逆な変形を招き、これを再び超臨界流体中に戻しても、もとの形状には復旧しないからである。そのために、耐圧容器から排出される液体や超臨界流体中の除去すべき液体の濃度を長時間で測定することが好ましい。濃度の測定には所定波長の光の吸収率や誘電率変化、あるいは質量分析法などが用いられるが、かかる濃度の測定手段の選定は、本発明の内容を制約するものではない。

【0018】本発明による除去の対象となるのは、微小構造体の隙間に液滴として凝縮、あるいは物理的に吸着している液体である。固体の表面に単分子層として化学吸着している極めて微量の液体は本方法による除去は困難である反面、これが残っていたとしても応力による変形や破壊は生じない。また、これはウォーターマークの原因とは考えられない。従って、本発明における除去すべき液体の濃度の測定には上記いずれかの方法で充分である。即ち、除去すべき液体の濃度が検出限界以下に達した段階で微小構造体の乾燥は終了するため、それを大気中に取り出した後での変形や破壊は起こらない。微小構造体の表面に化学吸着している液体の除去が必要ならば、真空中での加熱などの他の方法を採用することは言うまでもない。

【0019】超臨界流体としては、二酸化炭素、アンモニア、水、アルコール類、低分子量の脂肪族飽和炭化水素類、ベンゼン、ジエチルエーテルなど超臨界状態となることが確認されている多くの物質を利用することができる。これらの中で超臨界温度が31.3℃と室温に近い二酸化炭素は、取り扱いが容易であること及び試料が高温にならないで済むという理由から、好ましい物質の

一つである。また洗浄で用いた水との相溶性が大きく、これを溶解しやすいアルコール類も好ましい物質の一つである。洗浄工程で用いた水を超臨界状態にして用いることもできる。

【0020】本発明を図1に示した純物質の状態図を用いて説明する。図1において横軸は温度であり縦軸は圧力である。固体と液体は三重点aを通る融解曲線a-bで分けられ、液体と気体は三重点aと臨界点cを通る蒸発曲線a-cで分けられる。超臨界状態は温度と圧力がそれぞれ臨界温度Tcと臨界圧力Tpを超える領域d-c-eで囲まれる領域で存在する。二酸化炭素の場合には、臨界温度は31.3℃、臨界圧力は72.9気圧であり、そこでの密度は0.45g/mlである。

【0021】微小構造体に付着している液体を除去している段階では、耐圧容器内部は図中の点Aか点Bのいずれであっても良いが、処理終了後は必ず点Bから線c-e上の一点を経由して気体状態に入った後に、室温で1気圧に相当する点Cに到達させられねばならない。容器内部の温度が低下した状態で減圧して蒸発曲線a-cを経由すると、そこでは液体と気体が共存し、試料の変形を招く。微細加工に用いた感光性有機化合物の残渣等の除去のみを目的として超臨界流体を使用する場合には、蒸発曲線a-cを経由しても何ら支障は無い。実際、耐圧容器の外部で温度調節した超臨界流体を耐圧容器内に導入しただけでは、その段階での断熱膨張や耐圧容器からの熱の放射により容器内の温度は臨界温度より低くなる場合がある。そのため、本発明の目的には、耐圧容器を温度制御することが好ましい。

【0022】図2に示すのは、本発明による処理システムの主要部としての乾燥装置の概略図である。耐圧容器は試料である微小構造体の交換のために上方の開口が可能な容器本体1と本容器内の微小構造体の収容部2、および容器の開口部を気密に封止する圧力容器蓋3とからなり、試料収容部2は底がメッシュ状になっている。容器本体1には圧力計4と温度計5が接続されており、容器本体1はフィードバック回路6を通して温度調節7により温度制御される。超臨界流体はタンク11より流量計13とポンプ14を通して熱交換器16に送られる。12はバルブであり、15は逆流防止弁である。所定の温度に制御された超臨界流体はバルブ18と導入ライン19を通して容器本体1に送られる。17は圧力調整器である。水などの不純物を含んだ超臨界流体は排出ライン21と流量計22、フィルター23を経由した後に、熱交換器25で溶解物を析出させてから、循環ライン27を通して再利用されるが、必要に応じて排気用バルブ24を通して大気中に放出される場合もある。排気用バルブは流量計22とフィルター23の間に設置してもよい。26は逆流防止弁である。本図には示していないが、供給の際に生じる暴流により試料の破損が懸念される場合には、途中にバルス緩衝器を設けることも有効である。

(5)

特開平9-139374

7

8

【0023】本発明による超臨界流体を利用した乾燥方法の対象となるのは、微細パターンの支持固体基板側の一部が該支持固体基板から分離せられている微小構造体であり、あるいは支持固体基板からの分離部がなくともアスペクト比とよばれるパターンの高さとの比率が大きい微小構造体である。前者はマイクロマシンとよばれる微小な駆動部品となり、後者は高密度集積回路の構成要素として不可欠なものである。特に後者においては、エッチング工程を経て形成される微細パターンが基板表面に凸部として存在する従来の微細加工形成物だけでなく、互いに近接した深い溝部分を有する微細加工形成物も含まれる。かかる構造の具体例は、例えば、記憶容量256キロビットのダイナミックランダムアクセスメモリが1995年に開催された シンポジウム オン VLSI テクノロジー の予稿集15から16ページに記載されている。

【0024】液体の表面張力による変形や破壊に関連するのは、構成材料の曲げ強さとよばれる特性である。微細加工の対象となる主な材料については、この値は概ね  $10 \text{ Kg f/mm}$  の領域にある。実際に、従来方法による乾燥時の変形の有無は加工物である固体基板の材質ではなく、主に微細加工領域の寸法に依存する。より具体的には、アスペクト比とよばれる微小部の幅に対する高さの比ではなく、微小部の幅の二乗に対する高さの比がある値を超えると乾燥時の変形が顕著になることが明らかになった。本発明はこれらの試料の乾燥に用いられる。

【0025】基板表面の上部に凸に形成された微細パターンの場合、微小部の幅の二乗に対する高さの比が2.5を超えると、従来の乾燥方法によっては変形する可能性が著しく高くなった。また微小部の幅がこれよりもわずかに大きい場合でも、隣りあった二つの微小部分間の距離が小さいと変形しやすい。また別の場合として、基板表面に近接して極数の細くて深い溝を形成する場合にも、溝間の距離の二乗に対する溝の深さの比率が2.5以上になると変形が顕著になる。これらのいずれの試料形態においても、本発明によれば微小構造部を変形させることなく乾燥させることが可能となった。なお、以上の説明において、長さの単位はいずれもミクロンメートルである。

【0026】本発明はリソグラフィー技術以外の方法で形成された人工的微小構造体、あるいは自然界に存在する微小構造体の乾燥過程にも応用することができる。たとえばホイスカーあるいはひげ結晶とよばれる針状結晶は蒸気相からの凝縮だけでなく溶液からの析出によっても形成される。その太さは小さいものでは数ナノメートルであり、長さは数センチメートルに達するものもある。ホイスカー自身は理想的に完全に近い結晶であり非常に大きい強度を有している。しかし、それが成長する固体表面との境界では、格子の不整合や欠陥により必ず

しも十分な強度を有していない。そのため、かかるホイスカーはそれが成長した溶液から取り出す時に、その根元で破損する場合がある。本発明はこのような針状結晶の乾燥過程にも有効である。また人工あるいは天然繊維は長さが幅に比べて無限と言えるほどに長い固体である。その密度や集合状態が繊維としての特性を支配するが、洗浄や液体中での表面処理後の乾燥過程での繊維の凝集を防ぐためにも本発明は有効である。また多孔質体の乾燥にも本発明は効力を発揮する。

【0027】本発明においては微小構造体の表面に付着した液体を超臨界流体に溶解除去した後にこれをガス化して除く。超臨界流体は表面張力が小さいために、そのガス化の過程での微小構造体の変形や破壊は生じ得ない。

【0028】

【発明の実施の形態】

実施例1

以下の工程により、図3に平面図を示すコの字型のパターン形成物を形成した。材料は表面を窒化シリコンで被覆した非晶質シリコンであり厚さは2ミクロンメートルである。まずシリコンウエハの表面に、1ミクロンメートルの厚さに窒化シリコンを、次いで厚さ2ミクロンメートルに非晶質シリコンを堆積させた。次いでリソグラフィにより非晶質シリコン層をコの字型に残した。この表面に再び、1ミクロンメートルの厚さに窒化シリコンを堆積させた。この段階でコの字型の非晶質シリコン層はその上下と側面を窒化シリコンで覆われている。次いで再びリソグラフィによりコの字型の非晶質シリコン層を覆っている以外の窒化シリコンを除去した。このウエハを水酸化カリウム水溶液に浸すことによりシリコンウエハを溶解させ、窒化シリコンで覆われたコの字型の微小形成物が分離される。水酸化カリウム水溶液を純水に置換した後に、容器ごと微小形成物を図2に示した耐圧容器に移した。ここに超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給し、排出される超臨界二酸化炭素内から水が検出されなくなつてから減圧し、パターン形成物を乾燥した状態で取り出した。かかるパターン形成物が設計通りのサイズと形状を有し、何ら変形や破壊を受けていないことを光学顕微鏡で確認した。水で洗浄した後に大気中で自然乾燥させた同一仕様のパターン形成物では、変形によりコの字型の両端が密着していた。

【0029】実施例2

実施例1と同様の工程により、シリコンウエハの表面に周囲を窒化シリコン層で覆われた非晶質シリコンからなる図4(a)のパターンを形成した。その厚さは2ミクロンメートルである。次いで、このシリコンウエハを水酸化カリウム水溶液に浸すことによりシリコンウエハを徐々に溶解させた。図4(a)のパターンの中で幅の狭い部分の下側のシリコンが除去された段階で、アルカリ水溶液から純水に移して洗浄した。次いで、このシリコ

(5)

特開平9-139374

9

15

ンウエハを耐圧容器の試料収容部に移し、これが乾燥する前に速やかに超臨界状態の二酸化炭素を供給した。排出される超臨界二酸化炭素内から水が検出されなくなつてから減圧し、パターン形成物を乾燥した状態で取り出した。走査型電子顕微鏡観察により、その断面が図4

(b)であることを確認した。図4(b)において、31は非晶質シリコン、32は窒化シリコン、33はシリコン基板である。本パターンの中の幅の広い部分ではその下側のシリコン層が残っており、本パターンの幅の狭い部分のみがシリコン基板から分離されている。水で洗浄した後に大気中で自然乾燥させた同一仕様のパターン形成物では、幅の狭い部分が折れて基板表面に密着していた。

#### 【0030】実施例3

両面を鏡面研磨したシリコンウエハの片面に膜厚0.1ミクロンメートルの窒化シリコンと膜厚2ミクロンメートルの非晶質シリコンを順次堆積させた。次いでリソグラフィにより非晶質シリコン/窒化シリコン層を幅5ミクロンメートル、長さ15ミクロンメートルの長方形に残して他の部分を除去した。次に低圧気相合成法によりシリコンウエハの両面に膜厚0.1ミクロンメートルの窒化シリコンを堆積させた後、リソグラフィにより図5(a)に示す断面図の如くのパターンを形成した。このシリコンウエハを水酸化カリウム水溶液により裏側からエッチングした後水洗した。ついでこれを1-ブタノールに浸した後、超臨界状態の二酸化炭素を用いて実施例2と同様の方法で乾燥させた。光学顕微鏡観察により、図5(b)の構造が得られていることを確認した。即ち、裏側の窒化シリコン層が除去された領域からシリコンウエハのエッチングが局所的に進行した結果、上面の長方形の非晶質シリコン層がその一部がシリコンウエハに固定された状態で残っている。水で洗浄した後に大気中で自然乾燥させた同一仕様のパターン形成物では、パターン部分が折れてシリコンウエハ側面のエッチングされた部分に付着していた。

#### 【0031】実施例4

電子線描画により、直径200mmのシリコンウエハ上に線幅0.4ミクロンメートル、間隔0.3ミクロンメートルの電子線レジスト等よりなる有機物層を設けた。反応性イオンエッチングによりこのウエハ上の有機物層で覆われていない部分を2ミクロンメートルの深さにエッチングし、さらに酸素プラズマで有機物層を除去した。次いで、オゾン/硫酸水溶液、純水、希釈したフッ酸、純水で順次洗浄した後に、このウエハを全面が水で濡れた状態のまま図2に示した耐圧容器に移した。容器温度を27℃に保ち、同じ温度の液体二酸化炭素を循環供給した。この間、液体二酸化炭素は別の容器内で減圧して溶解した水を析出させた後に再使用した。最後に容器温度を40℃に上げた後に減圧してシリコンウエハを

取り出した。光学顕微鏡観察により、ウエハ上には変形したパターンの無いことを確認した。水で洗浄した後に大気中で自然乾燥させた、あるいは回転による強制乾燥をした同一形状のシリコンウエハ上では変形箇所が見つかった。

#### 【0032】実施例5

位相シフトマスクを用いた紫外線リソグラフィと反応性イオンエッチングによりシリコンウエハ上に線幅0.6ミクロンメートル、深さ20ミクロンメートルの溝を間隔0.6ミクロンメートルで形成した。次いで、これを薄いフッ硝酸、純水、薄いフッ酸に順次浸し、最後に純水で充分に洗浄した。以下、実施例1と同様に乾燥させた。大気中に取り出した試料を割って得た側面を走査型電子顕微鏡観察した結果、欠陥のないことが明らかとなった。大気中で自然乾燥させた同一仕様のシリコンウエハ上では変形箇所が見つかった。また同じ深さを有する各辺の長さが0.3ミクロンメートルと0.6ミクロンメートルの穴を間隔0.6ミクロンメートルで形成した場合にも同様の結果が得られた。

【0033】以上いずれも、微小構造体の変形防止を主体に説明したが、本実施例のいずれの例でも、ウォーターマークが見られなかったことは言うまでもない。

#### 【0034】

【発明の効果】本発明によれば、微小構造体の表面に付着した液滴を表面張力の小さい超臨界流体に置換した後乾燥させるために、微小構造体を変形や破壊させることなく大気中に取り出すことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の原理説明を説明するための純物質の状態図を示す図。

【図2】本発明による処理システムの主要部の概略図を示す図。

【図3】実施例1において作成した微小パターンの平面図を示す図。

【図4】(a)は実施例2において作成した微小パターンの平面図、(b)は断面図。

【図5】(a)は実施例3において作成したエッチング前のシリコンウエハの断面図、(b)はアルカリ溶液でのエッチング後の断面図。

#### 【符号の説明】

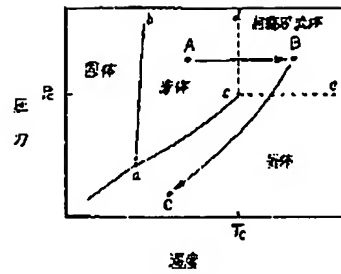
1…容器本体、2…微小構造体の収容部、3…圧力容器蓋、4…圧力計、5…温度計、6…フィードバック回路、7…温度調節器、11…タンク、12…バルブ13…流量計、14…ポンプ、15…逆流防止弁、16…熱交換器、17…圧力調整器、18…バルブ、19…導入ライン、21…排出ライン、22…温度計、23…フィルター、24…排気用バルブ、25…熱交換器、26…逆流防止弁、27…循環ライン、31…非晶質シリコン、32…窒化シリコン、33…シリコン基板。

(7)

特開平9-139374

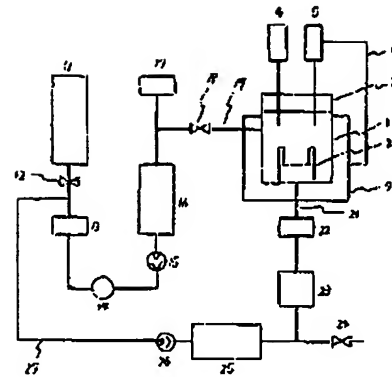
【図1】

図 1



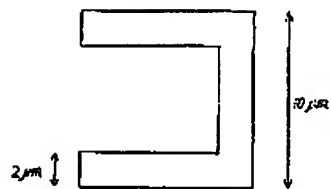
【図2】

図 2



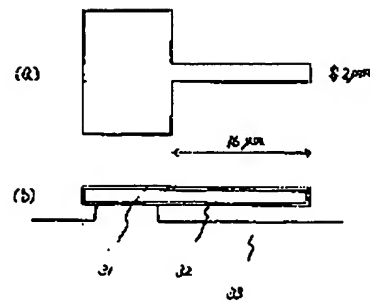
【図3】

図 3



【図4】

図 4





(8)

特開平9-139374

【図5】

